

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-104185
(43)Date of publication of application : 01.05.1991

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
B32B 15/08

(21)Application number : 01-240633
(22)Date of filing : 19.09.1989

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
(72)Inventor : TOKUMITSU AKIRA
WATANABE TAKASHI
SHIRAKAWA MAKOTO

(54) MANUFACTURE OF DOUBLE SURFACE CONDUCTOR POLYIMIDE LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a double surface conductor polyimide laminate by laminating a conductive metal layer on the opposite surfaces of the polyimide resin layer without intervening an adhesive layer.

CONSTITUTION: A precursor capable of conversion to a polyimide resin solution or polyimide resin is applied on a conductive metal foil M1 and heat-treated. A conductive metal foil M2 is superimposed on the resin of the laminate, and heated and pressurized to complete the process. The polyimide resin includes at least one kind of thermoexpandable polyimide resin and a thermoplastic resin layer is then laminated on the uppermost surface layer, and when the ratio of the thicknesses of the lower layer/surface layer is selected to be 5-20, satisfactory thermocompression bonding with satisfactory bonding force and no producing warpage is ensured. Polymer concentration of the precursor solution may be of 10-20% by weight. The heat-treatment of the resin layer is done 300-400° C into 10-150µm thickness. For heat press with the superimposed metal foils M2, use of vacuum hydropress can prevent the metal foils M1, M2 from being oxidized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特公平 6-93537

(24) (44) 公告日 平成 6 年 (1994) 11 月 16 日

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号 F I

H05K 1/03 J 7011-4E

B32B 15/08 R

H05K 3/00 R 6921-4E

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 1-240633

(22) 出願日 平成 1 年 (1989) 9 月 19 日

(65) 公開番号 特開平 3-104185

(43) 公開日 平成 3 年 (1991) 5 月 1 日

(71) 出願人 999999999
新日鐵化学株式会社
東京都中央区銀座 5 丁目 13 番 16 号

(72) 発明者 徳光 明
千葉県君津市三直 1331 番地の 2

(72) 発明者 渡辺 尚
千葉県木更津市畑沢南 3-10-6

(72) 発明者 白川 誠
千葉県木更津市畑沢南 5-9-6

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外 3 名)

審査官 平山 美千恵

(56) 参考文献 特開平 1-166944 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 両面導体ポリイミド積層体の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】導電性金属箔 (M_1) 上に低熱膨張性ポリイミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド前駆体樹脂層を設け、さらにその上に熱可塑性ポリイミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド前駆体樹脂層を設け、次いで熱処理して少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層を有する片面導体積層体を製造する第一の工程と、加熱加圧下に上記片面導体積層体の熱可塑性ポリイミド系樹脂層に導電性金属箔 (M_2) を積層し、少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層よりなるポリイミド系樹脂層の両面に導電性金属層が積層された両面導体積層体とする第二の工程とからなることを特徴とする両面導体ポリイミド積層体の製

2

造方法。

【請求項 2】導電性金属箔 (M_1) 上に熱可塑性ポリイミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド前駆体樹脂層を設け、その上に低熱膨張性ポリイミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド前駆体樹脂層を設け、さらにその上に熱可塑性ポリイミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド前駆体樹脂層を設け、次いで熱処理して少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層、少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層よりなる少なくとも三層のポリイミド系樹脂層を有する片面導体積層体を製造する第一の工程と、加熱加圧下に上記片面導体積層体の熱可塑性ポリイミド系樹脂層に導電性金属箔 (M_2) を積層し、少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層、

少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド系樹脂層よりなる少なくとも三層のポリアミド系樹脂層の両面に導電性金属層が積層された両面積層体とする第二の工程とからなることを特徴とする両面導体ポリアミド積層体の製造方法。

【請求項 3】低熱膨張性ポリアミド系樹脂の線膨張係数が 30×10^{-6} (1/K) 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の両面導体ポリアミド積層体の製造方法。

【請求項 4】低熱膨張性ポリアミド系樹脂層の厚み t_1 と 10 熱可塑性ポリアミド系樹脂層の厚み t_2 の厚さの比 (t_1/t_2) が 2 ~ 100 の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の両面導体ポリアミド積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐熱性、機械的特性あるいは電気的特性に優れた両面導体ポリアミド積層体に係り、特にスルーホール接続型両面フレキシブル回路基板として好適な回路加工性並びに回路基板としての優れた実用特性を有する両面導体ポリアミド積層体の製造方法に関する。

【従来の技術】

近年、電子部品及びそれを使った電子機器において、その小型化、軽量化の要請が高まり、これに応じて配線材料についてもその簡略化、高密度化の傾向が進み、フレキシブルプリント基板材料等についても例外ではない。フレキシブルプリント基板は、可撓性を有する印刷回路基板であり、電気機器、電子機器の小型化、軽量化に大いに貢献している。このフレキシブルプリント基板については、現在、この片面側のみに導体層を有する片面構造のものと、絶縁体層を挟んでその両面側にそれぞれ導体層を有する両面スルーホール構造のものが実用化されているが、特に両面スルーホール構造のものは基板の両面に回路を形成することが可能であり、高密度実装のために近年では多く採用されている。

しかしながら、このような両面スルーホール構造の場合、絶縁体層であるベースフィルムを中心にその両面に接着剤を介して導体の銅箔等を貼り合わせて形成されており、片面構造のフレキシブルプリント基板と比較して一般的にその柔軟性が低いという問題がある。

また、実質的に接着剤層を有しているため、回路基板としての特性の低下、特にポリアミドベースフィルムの有する優れた耐熱性、難燃性を損ねているという問題がある。さらに、接着剤層を有する他の問題として回路加工性が悪くなるという問題がある。具体的には、スルーホール加工時のドリリングによる樹脂スミアの発生や、導体スルーホールメッキにおける密着性の低下や、エッチング加工時の寸法変化率が大きい等の問題が挙げられる。

一方、ICの高密度化、プリント配線の微細化や高密度化に伴い、発熱が大きくなり、良熱伝導体を貼り合わせる

が必要になる場合がある。また、よりコンパクトにするため、ハウジングと配線を一体化する方法もある。さらには、電気容量の異なった配線を必要としたり、より高温に耐える配線材を必要とすることもある。

このような問題を解決するため、本発明者らは、先に、接着剤を介することなく導体に絶縁材を積層したフレキシブルプリント基板の製造方法を提案した（特開昭 63-84,188号公報）。

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、先に提案した接着剤を介することなく導体に絶縁材を積層してフレキシブルプリント基板を製造する技術を展開し、ポリアミド系樹脂層の両面に接着剤を介することなく導電性金属層を積層する方法についてさらに研究を進め、本発明に到達した。

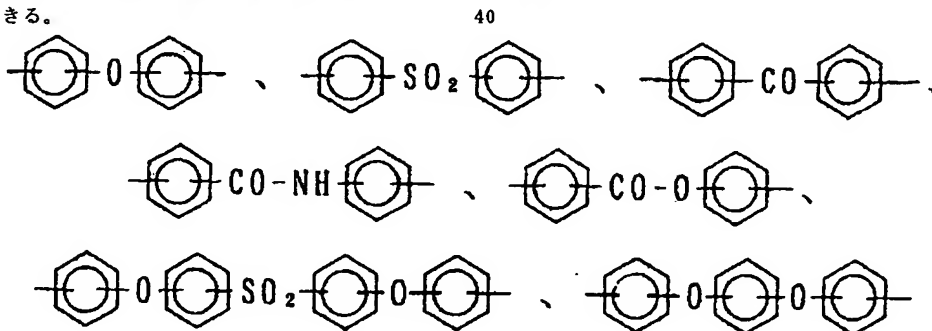
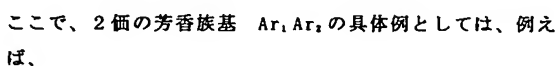
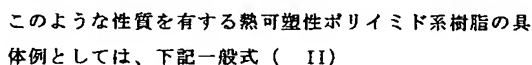
従って、本発明の目的は、ポリアミド系樹脂層の両面に接着剤を介することなく導電性金属層を積層して両面導体ポリアミド系積層体を製造する方法を提供することにある。

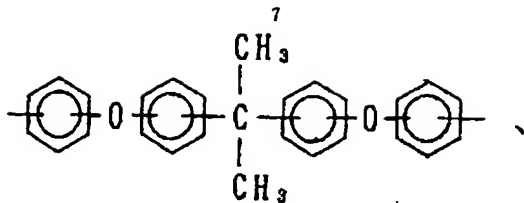
また、本発明の他の目的は、スルーホール接続型両面フレキシブル回路基板とする際における優れた回路加工性を有し、また、回路基板として優れた耐熱性や可撓性を有する両面導体ポリアミド積層体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

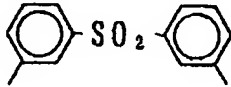
すなわち、本発明は、導電性金属箔 (M_1) 上に低熱膨張性ポリアミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド前駆体樹脂層を設け、さらにその上に熱可塑性ポリアミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド前駆体樹脂層を設け、次いで熱処理して少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド系樹脂層を有する片面導体積層体を製造する第一の工程と、加熱加圧下に上記片面導体積層体の熱可塑性ポリアミド系樹脂層に導電性金属箔 (M_2) を積層し、少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド系樹脂層よりなるポリアミド系樹脂層の両面に導電性金属層が積層された両面積層体とする第二の工程とからなることを特徴とする両面導体ポリアミド積層体の製造方法であり、また、本発明は、導電性金属箔 (M_1) 上に熱可塑性ポリアミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド前駆体樹脂層を設け、その上に低熱膨張性ポリアミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド前駆体樹脂層を設け、さらにその上に熱可塑性ポリアミド系樹脂に変換可能な少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド前駆体樹脂層を設け、次いで熱処理して少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド系樹脂層、少なくとも一種の低熱膨張性ポリアミド系樹脂層及び少なくとも一種の熱可塑性ポリアミド系樹脂層よりなる少なくとも三層のポリアミド系樹脂層を有する片面導体積層体を製造する第一の工程と、加

このような性質を有する低熱膨張性ポリイミド系樹脂の
具体例としては、前記特開昭 63-84,188号公報に記載さ
れたようなポリアミドイミド樹脂や、下記一般式 (I)





等を挙げることができ、好ましくは



である。

本発明で使用するポリイミド前駆体溶液又はポリイミド溶液には、公知の酸無水物系やアミン系硬化剤等の硬化剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、エポキシ化合物等の接着性付与剤、ゴム等の可撓性付与剤等の各種の添加剤や触媒を加えてもよい。

次に、本発明の両面導体型ポリイミド積層体の製造方法について詳細に説明する。

本発明の製造方法は、基本的には、ポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系樹脂に変換可能なポリイミド前駆体溶液を導電性金属箔 (M_1) へ塗工し、次いで熱処理して片面導体積層体を製造する第一の工程と、この片面導体積層体の樹脂層に導電性金属箔 (M_2) を加熱加圧下に積層してポリイミド系樹脂層の両面に導電性金属層が積層された両面積層体とする第二の工程とからなるものである。

第一の工程において製造される片面導体積層体は、導電性金属箔 (M_1) に積層されるポリイミド系樹脂として、少なくとも一種の熱可塑性ポリイミド系樹脂層を含み、あるいはこれに加えて少なくとも一種の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層を含み、さらに、最表面層に上記熱可塑性ポリイミド系樹脂層が積層されていることが好ましい。ここで、低熱膨張性ポリイミド系樹脂層を含まない場合は、第一の工程で得られる片面導体積層体の反りやカールが大きくなり、次の第二の工程での作業性が著しく低下する。また、最表面層に熱可塑性ポリイミド系樹脂層を含まないと、第二の工程で導電性金属箔との熱圧着による接着力が充分に発揮されないのが好ましくない。

その際、低熱膨張性ポリイミド系樹脂層の厚み t_1 と熱可塑性ポリイミド系樹脂層の厚み t_2 の厚さの比 (t_1/t_2) は2~100の範囲、好ましくは5~20の範囲がよい。この厚さの比 (t_1/t_2) が2より小さいと、ポリイミド系樹脂層全体の熱膨張係数が金属箔のそれに比べて高くなりすぎ、この第一の工程で得られる片面導体積層体の反りやカールが大きくなり、次の第二の工程での作業性が著しく低下する。また、熱可塑性ポリイミド系樹脂層の厚み t_1 が小さすぎ、厚さの比 (t_1/t_2) が100を超えるほどに大きくなると、第二の工程の熱圧着による接着力が充分に発揮されなくなる場合が生じる。

導電性金属箔 (M_1) 上へのこれら複数のポリイミド系樹脂の塗工は、その樹脂溶液の形で行うこともできるが、好ましくはその前駆体溶液の形で行われる。その際、積層体における各ポリイミド系樹脂層間に充分な接着力は付与するためには、複数の前駆体溶液の一括又は逐次の塗工あるいはイミド閉環温度以下での脱溶剤処理の後、前駆体のポリイミドへの加熱変換を一括して行うのが望ましい。完全にポリイミドに変換された層の上にさらに別のポリイミド系前駆体溶液を塗工し、熱処理してイミド閉環させると、各ポリイミド系樹脂層間の接着力が充分に発揮されないことがあり、製品の両面積層体の品質を低下させる原因になる。

導電性金属箔 (M_1) 上にポリイミド系樹脂溶液あるいはその前駆体溶液への塗工の方法としては、如何なる方法であってもよく、例えばナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、カーテンコーター等を使用して公知の方法により行うことができ、特に厚塗りを行う場合にはダイコーターやナイフコーターが適している。また、樹脂溶液の状態で $50\mu\text{m}$ 以下の薄塗りをする場合に 20 はロールコーターが適している。なかでも3本のロールの回転速度比と間隙により塗工厚みを制御できるリバース方式のロールコーターは薄膜の塗工に有利な方法である。また、2種類以上の樹脂溶液を同時に塗工する簡便な方法として多層ダイ法がある。多層ダイにはいろいろな形式のものがあるが、厚み精度の正確さや厚み比の許容範囲の広さからしてマルチマニフォールド方式の多層ダイが優れている。

塗工に使用するポリイミド系前駆体溶液のポリマー濃度は、ポリマーの重合度にもよるが、通常5~30重量%、好ましくは10~20重量%である。ポリマー濃度が5重量%より低いと一回のコーティングで充分な膜厚が得られず、また、30重量%より高くなると溶液粘度が高くなりすぎて塗工しづらくなる。

導電性金属箔に均一な厚みに塗工されたポリアミック酸溶液は、次に熱処理によって溶剤が除去され、さらにイミド閉環される。この場合、急激に高温で熱処理すると、樹脂表面にスキン層が生成して溶剤が蒸発しづらくなったり、発泡したりするので、低温から徐々に高温まで上昇させながら熱処理していくのが望ましい。

この際の最終的な熱処理温度としては、通常 $300\sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、 400°C 以上ではポリイミドの熱分解が徐々に起こり始め、また、 300°C 以下ではポリイミド被膜が導電性金属箔上に充分に配向せず、平面性の良い片面導体積層体を得られない。このようにして形成されるポリイミド樹脂層の全体の厚みは通常 $10\sim 150\mu\text{m}$ である。第二の工程では、上述のようにして得られた片面導体ポリイミド積層体の樹脂層に導電性金属箔 (M_2) を重ね合わせ、加熱加圧下に圧着して積層する。この際の熱プレスの方法としては、通常の水圧プレス、真空タイプの 50 ハイドロプレス、オートクレーブ加圧式真空プレス、連

統式熱ラミネータ等を使用することができる。このうち真空ハイドロプレスは、充分なプレス圧力が得られ、残留揮発分の除去も容易であり、また導電性金属箔 (M_1 , M_2) の酸化を防止できることから、最も好ましい熱プレス法である。

そして、この際の熱プレス温度については、特に限定されるものではないが、使用される熱可塑性ポリイミド系樹脂のガラス転移以上であることが望ましい。また、熱プレス圧力については、プレスに使用する機器の種類にもよるが、 $1 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ が適当である。

ハイドロプレスで熱プレスを行う場合、シート状の片面積層体と導電性金属箔 (M_1) とを何層にも重ね合わせ、同時に熱プレスで加熱加圧下に圧着して積層することにより、一回の熱プレスで複数枚の両面導体ポリイミド積層体を得ることも可能である。

以上のような本発明の製造方法のほかに、接着層を有しない両面導体ポリイミド積層体の製造方法として、無接着剤型片面導体ポリイミド積層体のポリイミド系樹脂層にコロナ放電処理、プラズマ処理等を施し、樹脂表面の接着性を高めた後に樹脂層と導電性金属箔とを貼り合わせ、両面導体型の積層体とする方法も適用できる。

本発明の両面導体ポリイミド積層体は、絶縁体としてのポリイミド系樹脂層の両面に導体としての導電性金属層を有するものであるが、導電性金属層を構成する金属としては、銅、アルミニウム、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、亜鉛及びそれらの合金等を挙げることができ、好ましくは銅である。また、ここで使用する導電性金属箔については、接着力の向上を目的として、その表面にサイディング、ニッケルメッキ、銅-亜鉛合金メッキ、あるいは、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等による化学的又は機械的な表面処理を施してもよい。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

なお、以下の実施例及び比較例において、熱膨張係数、片面銅張品のカール及び接着力、及びハンダ耐熱性は以下の方法で測定した。

すなわち、熱膨張係数は、セイコー電子工業(株)製サーモメカニカルアナライザー (TMA100) を用いて、 250°C に昇温後に $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、 $240^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の間における平均線膨張係数を算出して求めた。

片面銅張品のカールとしては、熱処理してイミド化した後における $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の寸法の銅張品の曲率半径を測定した。

片面銅張品の接着力は、JIS C 5016:7.1項に準じ、導体幅 3mm のパターンを使用し、銅箔を 180° の方向に $50\text{mm}/\text{分}$ の速度で引き剥したときの値として求めた。

ハンダ耐熱性としては、JIS C 5016の方法に準じて、 260°C から 10°C 間隔で徐々にハンダ浴温度を上げ、最高 400°C まで測定した。

また、実施例及び比較例中では以下の略号を使用した。

PMDA: 無水ピロメリット酸

BTDA: 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

BPDA: 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物

DPSDA: 3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸無水物

DDE: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

PPD: p-フェニレンジアミン

DDS: 3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン

MABA: 2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド

BAPP: 2,2-ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

DABP: 3,3'-ジアミノベンゾフェノン

BAPB: 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

合成例 1: 低熱膨張性ポリイミドの合成

20 ガラス製反応器に窒素を通じながら N,N-ジメチルアセトアミド $2,532\text{g}$ を仕込み、続いて攪拌下に 0.5 モルの DDE と 0.5 モルの MABA とを仕込み、その後完全に溶解させた。この溶液を 10°C に冷却し、反応液が 30°C 以下の温度に保たれるように 1 モルの PMDA を少量ずつ添加し、添加終了後引き続き室温で 2 時間攪拌を行い、重合反応を完結させた。

得られたポリイミド前駆体溶液についてそのポリマー濃度及び B 型粘度計による 25°C でのみかけ粘度を測定した。結果を第 1 表に示す。

30 合成例 2 ~ 5

種々のジアミンと酸無水物を使用し、合成例 1 と同様にして低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を合成した。各合成例において使用したジアミン及び酸無水物と、得られたポリマー溶液のポリマー濃度及び B 型粘度計による 25°C でのみかけ粘度とを第 1 表に示す。

合成例 6: 熱可塑性ポリイミドの合成

ジアミン成分として DDS の 1 モルを使用し、酸無水物成分として BTDA の 1 モルを使用した以外は、合成例 1 と同様にして熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を調製した。

40 得られたポリイミド前駆体溶液についてそのポリマー濃度及び B 型粘度計による 25°C でのみかけ粘度を測定した。結果を第 1 表に示す。

合成例 7 ~ 10

種々のジアミンと酸無水物を使用し、合成例 6 と同様にして熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を得た。各合成例において使用したジアミン及び酸無水物と、得られたポリマー溶液のポリマー濃度及び B 型粘度計による 25°C でのみかけ粘度とを第 1 表に示す。

合成例 11

50 ジアミン成分として DDE 1 モルを使用し、酸無水物成分と

してBTDAの1モルを使用した以外は、合成例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度及びB型粘度計による 25℃でのみかけ粘度を測定した。結果を第1表に示す。

合成例 12

ジアミン成分として BAPPの1モルを使用し、酸無水物としてPMDAの1モルを使用した以外は、合成例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度及びB型粘度計による 25℃でのみかけ粘度を測定した。結果を第1表に示す。

合成例 13

ジアミン成分として DDEの1モルを使用し、酸無水物としてPMDAの1モルを使用した以外は、合成例1と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調製した。得られたポリイミド前駆体溶液のポリマー濃度及びB型粘度計による 25℃でのみかけ粘度を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

合成例 No	ジアミン成分の種類と使用割合	酸無水物成分	ポリマー溶液	
			ポリマー濃度: wt%	溶液粘度: ポイズ
1	MABA 50% DDE 50%	PMDA	15	1000
2	MABA 55% DDE 45%	PMDA	15	900
3	MABA 60% DDE 40%	PMDA	15	900
4	PPD	BPDA	15	1100
5	PPD 80% DDE 20%	BPDA	15	1000
6	DDS	BTDA	25	100
7	BAPB	BTDA	25	120
8	DDS 70% DDE 30%	BTDA	20	90
9	DDS	DPSDA	25	100
10	DABP	BTDA	20	300
11	DDE	BTDA	15	300
12	BAPP	PMDA	15	250
13	DDE	PMDA	15	350

実施例 1

35 μ mロール状の電解銅箔（日鉱グールド（株）製）粗化面にダイコーターを用いて合成例2で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を 215 μ mの厚みで均一に塗工した後、120℃の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次にこの低熱膨張性ポリイミド前駆体層の上からリバース式ロールコーターを用いて合成例6で調製

した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を 12 μ mの厚みで均一に塗工し、次いで熱風乾燥炉で 30分間かけて 120℃から360℃まで昇温させて熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが 25 μ mで反りやカールのない平面性の良好な片面銅張品aを得た。この片面銅張品aの銅箔層とポリイミド樹脂層との間の 180°引く剥し強さ（JIS C-5016）を測定した結果は 0.4kg/cmであり、エッチング後のフィルムの熱膨張係数は 23.5 $\times 10^{-6}$ （1/℃）であった。

10 実施例 2

35 μ mロール状の電解銅箔（日鉱グールド（株）製）粗化面にリバース式ロールコーターを用いて合成例 11で調製したポリイミド前駆体溶液を 28 μ mの厚みで均一に塗工した後、120℃の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次にその上に積層するようにダイコーターを用いて合成例1で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を 215 μ mの厚みで均一に塗工した後、120℃の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次いでさらにこの低熱膨張ポリイミド前駆体層の上にリバース式ロールコーターを用いて合成例6で調製した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を 12 μ mの厚みで均一に塗工した後、熱風乾燥炉で 120℃から 360℃まで 30分間かけて熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが 25 μ mで反りやカールのない平面性の良好な片面銅張品bを得た。この片面銅張品bの銅箔層とポリイミド樹脂層との 180°引き剥がし強さ（JIS C-5016）を測定した結果は 1.8kg/cmであり、エッチング後のフィルムの熱膨張係数は 21.0 $\times 10^{-6}$ （1/℃）であった。

実施例 3

30 35 μ mロール状の電解銅箔（日鉱グールド（株）製）粗化面にリバース式ロールコーターを用いて合成例 11で調製したポリイミド前駆体溶液を 28 μ mの厚みで均一に塗工した後、120℃の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次にその上に積層するように合成例3で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液及び合成例6で調製した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液をマルチマニフォールド式多層ダイから2層状に均一に押し出して塗工した。この時の低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液及び熱可塑性ポリイミド前駆体溶液のそれぞれの塗工厚みは 196 μ m及び24 μ mであった。塗工後、熱風乾燥炉で 30分間かけて 120℃から 360℃まで熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが 27 μ mの反りやカールのない平面性の良好な片面銅張品cを得た。この片面銅張品cの銅箔層とポリイミド樹脂層との 180°引き剥し強さ（JIS C-5016）を測定した結果は 1.7kg/cmであり、エッチング後のフィルムの熱膨張係数は 24.0 $\times 10^{-6}$ （1/℃）であった。

実施例 4～7

第一層目から第三層目まで種々のポリイミド系樹脂を実施例2と同様の方法で塗工し、熱処理して対応する片面

銅張品 d ~ g を得た。それぞれの場合の塗工条件及び得られた片面銅張品 d ~ g の特性を第 2 表に示す。

比較例 1

35 μ m ロール状の電解銅箔（日鉱グールド（株）製）粗化面にダイコーターを用いて合成例 13 で調製したポリイミド前駆体溶液を 233 μ m の厚みで均一に塗工した後、熱風乾燥炉で 30 分間かけて 120℃ から 360℃ まで熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが 25 μ m の片面銅張品 h を得た。得られた片面銅張品 h はカールが著しく（カール曲率半径 5mm）、エッチング後のフィルムの熱膨張係数も 34.5×10^{-6} (1/℃) と大きかった。また、銅箔層とポリイミド樹脂層との 180° 引き剥し強さ（JIS C-5016）は 0.4kg/cm であった。

比較例 2 ~ 4

第一層目から第三層目まで種々のポリイミド系樹脂を実施例 2 と同様の方法で塗工し、熱処理して対応する片面銅張品 i ~ k を得た。それぞれの場合の塗工条件及び得られた片面銅張品 i ~ k の特性を第 2 表に示す。

比較例 5

35 μ m ロール状の電解銅箔（日鉱グールド（株）製）粗化面にリバース式ロールコーターを用いて合成例 11 で調製したポリイミド前駆体溶液を 28 μ m の厚みで均一に塗工した後、120℃ の熱風乾燥炉で連続的に処理し溶剤を除去した。次にその上に積層するようにダイコーターを用いて合成例 1 で調製した低熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を 215 μ m の厚みで均一に塗工した後、熱風乾燥炉で 30 分間かけて 120℃ から 360℃ まで熱処理しイミド化せしめた。次にさらにその上に積層するようにリバース式ロールコースターを用いて合成例 6 で調製した熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を 12 μ m の厚みで均一に塗工した後、熱風乾燥炉で 30 分間かけて 120℃ から 360℃ まで熱処理しイミド化させ、ポリイミド樹脂層の厚みが 25 μ m の片面銅張品 1 を得た。この片面銅張品 1 の銅箔層とポリイミド樹脂層との 180° 引き剥し強さ（JIS C-5016）を測定した結果は 1.8kg/cm であり、エッチング後のフィルムの熱膨張係数は 21.0×10^{-6} (1/℃) であった。

第 2 表

	樹脂層全 体の厚み μm	樹脂層第一層				樹脂層第二層				樹脂層第三層				脱溶 剤とイミ ド化の条 件	片面銅製品特性				
		ジアミン成 分		酸無水物成 分		層の 厚み μm	ジアミン成 分		酸無水物成 分		層の 厚み μm	接着力			エッチング 膨脹係数 ×10 ⁻⁴ 1/°C	カー ル mm			
		種類	使用 量 mol	種類	使用 量 mol		種類	使用 量 mol	種類	使用 量 mol									
実施例 1(a)	25	—	—	—	MABA	0.55	PMDA	1.0	23	DOS	1.0	BTDA	1.0	2	A法	0.4	23.5	ほぼフラット	
// 2(b)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	MABA	0.5	PMDA	1.0	23	DOS	1.0	BTDA	1.0	2	A法	1.8	21.0	ほぼフラット
// 3(c)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	MABA	0.6	PMDA	1.0	21	DOS	1.0	BTDA	1.0	4	A法	1.7	24.0	ほぼフラット
// 4(d)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	PPD	0.8	BPDA	1.0	23	BAPP	1.0	BTDA	1.0	2	A法	1.5	24.0	ほぼフラット
// 5(e)	27	BAPP	1.0	PMDA	1.0	PPD	1.0	BPDA	1.0	23	DOS	0.8	BTDA	1.0	2	A法	1.3	24.5	ほぼフラット
// 6(f)	27	BAPP	1.0	PMDA	1.0	MABA	0.5	PMDA	1.0	23	DOS	1.0	DPSDA	1.0	2	A法	1.3	21.4	ほぼフラット
// 7(g)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	MABA	0.6	PMDA	1.0	23	DABP	1.0	BTDA	1.0	2	A法	1.5	20.5	ほぼフラット
比較例 1(h)	25	—	—	—	DDE	1.0	PMDA	1.0	25	—	—	—	—	—	—	A法	0.4	34.5	5
// 2(i)	25	—	—	—	DDE	1.0	PMDA	1.0	23	DOS	1.0	BTDA	1.0	2	A法	0.4	35.0	5	
// 3(j)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	DDE	1.0	PMDA	1.0	23	BAPP	1.0	PMDA	1.0	2	A法	1.3	32.5	5
// 4(k)	25	DDE	1.0	BTDA	1.0	PPD	1.0	BPDA	1.0	23	—	—	—	—	—	A法	1.4	23.5	ほぼフラット
// 5(l)	27	DDE	1.0	BTDA	1.0	MABA	0.5	PMDA	1.0	23	DS	1.0	BTDA	1.0	2	B法	1.8	21.0	ほぼフラット

(h) 脱溶剤とイミド化の条件

A法: (1) 第一層、第二層ポリアミック酸を塗工、120°C脱溶剤

(2) 第三層ポリアミック酸塗工、120°C脱溶剤

(3) 120~350°C連続昇温イミド化

B法: (1) 第一層、第二層ポリアミック酸を塗工、120°C脱溶剤、120~350°C連続昇温イミド化

(2) 第三層ポリアミック酸塗工、120°C脱溶剤

(3) 120~350°C連続昇温イミド化

実施例 8

シートの樹脂面と同寸法の 35μB 炭素同溶粗化面とを互

実施例 1 で調製した片面銅製品 a の 500×500mm のカット 50 いに接するように重ね合わせた後、真空熱プレス装置を

用いて、面圧 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 330°C 、10分間の条件で熱プレス圧着し、両面銅張品を得た。この両面銅張品の熱圧着面での 180° 引き剥し強さは $1.4\text{kg}/\text{cm}$ であり、 400°C 、1分のハンダ浸漬に対しても異常は認められなかった。また、エッチング後のポリイミドフィルムの 250°C 、30分処理後の収縮率は 0.07% であった。

実施例 9 ~ 17

実施例 2 ~ 7 で調製した片面銅張品 b ~ g を用い、導電性金属箔と熱圧着し、対応する両面銅張品を得た。熱プレス条件及び得られた両面銅張品の特性を第 3 表に示す。

比較例 6

比較例 1 で調製した片面銅張品 h の $500 \times 500\text{mm}$ のカットシートの樹脂面と同寸法の $35\mu\text{m}$ 電解銅箔粗化面とを互いに接するように重ね合わせた後、真空熱プレス装置を用い、面圧 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 330°C 、10分間の条件で熱プレスしたが、樹脂面の熱圧着は認められなかった。

比較例 7 ~ 9

比較例 2 ~ 4 で調製した片面銅張品 i ~ k を用いて、導電性金属箔との熱圧着を試みた。結果を第 3 表に示す。

比較例 10

比較例 5 で調製した片面銅張品 l の $500 \times 500\text{mm}$ のカットシートの樹脂面と同寸法の $35\mu\text{m}$ 電解銅箔粗化面とを互いに接するように重ね合わせた後、真空熱プレス装置を用い、面圧 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 330°C 、10分間の条件で熱プレス圧着し、両面銅張品とした。この両面銅張品の熱圧着面での 180° 引き剥し強さは $0.5\text{kg}/\text{cm}$ であり、 350°C 、1分のハンダ浸漬によって膨れが発生した。

第 3 表

	熱プレス両面化の材料		熱プレス条件(*3)		面銅張品特性		
	表面(*1)	裏面(*2)	プレス法	温度 $^\circ\text{C}$	圧着面接着力 kg/cm	熱収縮率 $\%$	ハンダ耐熱性(*4)
実施例 8	a	A	真空	330	1.4	0.07	異常なし
実施例 9	b	A	ハイドロ	335	1.3	0.03	異常なし
実施例 10	b	A	真空	330	1.8	0.02	異常なし
実施例 11	c	A	真空	330	2.2	0.07	異常なし
実施例 12	d	A	真空	330	1.5	0.08	異常なし

	熱プレス両面化の材料		熱プレス条件(*3)		面銅張品特性		
	表面(*1)	裏面(*2)	プレス法	温度 $^\circ\text{C}$	圧着面接着力 kg/cm	熱収縮率 $\%$	ハンダ耐熱性(*4)
実施例 13	e	A	真空	330	1.9	0.07	異常なし
実施例 14	f	A	真空	325	1.7	0.03	異常なし
実施例 15	g	A	真空	350	1.5	0.04	異常なし
実施例 16	b	B	真空	330	1.2	0.04	異常なし
実施例 17	b	C	真空	330	1.4	0.04	異常なし
比較例 6	h	A	真空	330	圧着せず	—	—
比較例 7	i	A	真空	330	1.3	0.23	異常なし
比較例 8	j	A	真空	330	圧着せず	—	—
比較例 9	k	A	真空	330	圧着せず	—	—
比較例 10	l	A	真空	330	0.5	0.04	膨れ有

註 *1 : 片面銅張品の種類

*2 : A : $35\mu\text{m}$ 電解銅箔、B : 0.1mm ステンレス箔、C : 1mm アルミ箔

*3 : 圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、時間 10 分

*4 : ハンダ条件 : 400°C で 1 分

〔発明の効果〕

本発明によれば、ポリイミド系樹脂層の両面に接着剤を介することなく導電性金属層を積層することができ、優れた耐熱性及び可撓性を有するスルホール接続型両面フレキシブル回路基板として好適な両面導体ポリイミド積層体を製造することができる。